

EXPRESS MAIL CERTIFICATE

Date \_\_\_\_\_ Label No. \_\_\_\_\_

I hereby certify that, on the date indicated above, this paper or fee was deposited with the U.S. Postal Service & that it was addressed for delivery to the U.S. Patent and Trademark Office, P.O. Box 2327, Arlington, VA 22202 by "Express Mail Post Office to Addressee" service.

Name (Print) \_\_\_\_\_

Signature \_\_\_\_\_

PLEASE CHARGE ANY DEFICIENCY UP TO \$300.00 OR CREDIT ANY EXCESS IN THE FEES DUE WITH THIS DOCUMENT TO OUR DEPOSIT ACCOUNT NO. 04-0100

#4

Customer No.: \_\_\_\_\_



07278

PATENT TRADEMARK OFFICE

Docket No.: 3162/OK107

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: Jorge Mazza

Serial No.: not yet assigned

Art Unit: not yet assigned

Filed: Concurrently herewith

Examiner: not yet assigned

For:

NEW ANIONIC COLORING AGENTS TO DYE LEATHER, PAPER, CARDBOARD AND TEXTILE SUBSTRATES: MIXTURES OF COLORING AGENTS INCLUDING THESE NEW PRODUCTS, AND SUBSTRATES DYED USING THE ABOVE COLORING AGENTS

J1046 U.S. PTO  
10/023962  
12/18/01

CLAIM FOR PRIORITY EXPRESS MAIL CERTIFICATE  
Date 12/18/01 Label No. 67720119US

Commissioner of Patents  
2900 Crystal Drive  
Arlington, VA 22202-3513

I hereby certify that, on the date indicated above, this paper or fee was deposited with the U.S. Postal Service & that it was addressed for delivery to the Assistant Commissioner for Patents, Washington, DC 20231 by "Express Mail Post Office to Addressee" service.

Name (Print) D B Peck

Signature [Signature]

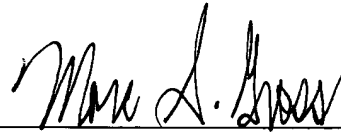
Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. Section 119 based on

Argentina application No. P 00 01 06734 filed December 18, 2000.

A certified copy of the priority document is submitted herewith.

Respectfully submitted,

A handwritten signature in dark ink, appearing to read "Marc S. Gross", is written over a horizontal line.

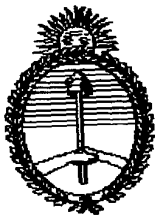
Marc S. Gross  
Reg. No. 19,614  
Attorney for Applicant(s)

Dated: December 18, 2001

DARBY & DARBY P.C.  
805 Third Avenue  
New York, New York 10022  
212-527-7700

COPIA OFICIAL  
CONVENIO DE PARIS  
-Lisboa 1958-

REPUBLICA



ARGENTINA

J1046 U.S. PTO  
10/023962  
12/18/01

*Ministerio de Economía  
y Obras y Servicios Públicos  
Instituto Nacional de la Propiedad Industrial*

## CERTIFICADO DE DEPOSITO

Acta N° P 00 01 06734

El Comisario de la Administración Nacional de Patentes, certifica que con  
fecha 18 de DICIEMBRE de 20 00 se presentó a nombre de VILMAX  
S.A.C.I.F.I.A. CON DOMICILIO EN LA CIUDAD DE BUENOS AIRES. REPÚBLICA ARGENTINA

una solicitud de Patente de Invención relativa a " NUEVOS COLORANTES ANIÓNICOS PARA EL TEÑIDO DE CUERO  
PAPEL, CARTÓN Y SUSTRATOS TEXTILES; MEZCLAS DE COLORANTES QUE INCLUYEN ESTOS NUEVOS PRODUCTOS, Y SUSTRATOS  
TEÑIDOS UTILIZANDO LOS COLORANTES MENCIONADOS".

cuya descripción y dibujo s adjuntos son copia fiel de la documentación depositada en el  
Instituto Nacional de la Propiedad Industrial.

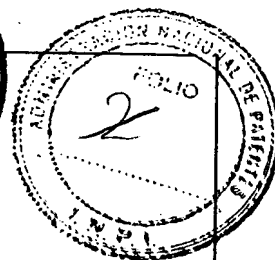
Se certifica que lo anexado a continuación en VEINTISIETE fojas es copia fiel de los  
registros de la Administración Nacional de Patentes de la República Argentina de los  
documentos de la solicitud de Patentes de Invención precedentemente identificada.

A PEDIDO DEL SOLICITANTE Y DE CONFORMIDAD CON LO ESTABLECIDO EN  
LA CONVENCION DE PARIS (LISBOA 1958), APROBADO POR LEY 17.011, EXPIDO LA  
PRESENTE CONSTANCIA DE DEPOSITO EN BUENOS AIRES, REPUBLICA ARGENTINA, a  
los TREINTA Y UN dias del mes de OCTUBRE de 2001,-

  
DR. EDUARDO R. ARIAS  
SUBCOMISARIO  
Administración Nacional de Patentes

SOLICITUD N°:

FECHA DE PRESENTACION:



# **MEMORIA DESCRIPTIVA**

DE LA

# **PATENTE DE INVENCION**

SOBRE

**"NUEVOS COLORANTES ANIÓNICOS PARA EL TEÑIDO DE CUERO, PAPEL,  
CARTÓN Y SUSTRATOS TEXTILES; MEZCLAS DE COLORANTES QUE INCLUYEN  
ESTOS NUEVOS PRODUCTOS, Y SUSTRATOS TEÑIDOS UTILIZANDO LOS  
COLORANTES MENCIONADOS".**

SOLICITANTE

**VILMAX S.A.C.I.F.I.A.**

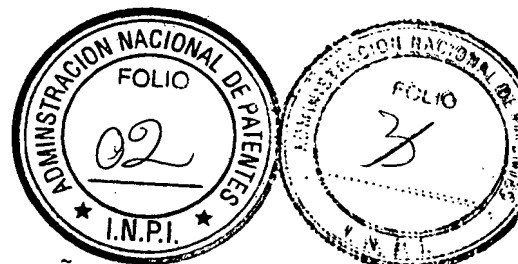
DOMICILIO

**Santiago del Estero 336, piso 7°, of. 72, 1075 Ciudad de Buenos  
Aires, Argentina.**

PLAZO

DE LA PATENTE

**20 años**



NUEVOS COLORANTES ANIÓNICOS PARA EL TEÑIDO DE CUERO, PAPEL, CARTÓN Y SUSTRATOS TEXTILES; MEZCLAS DE COLORANTES QUE INCLUYEN ESTOS NUEVOS PRODUCTOS, Y SUSTRATOS TEÑIDOS UTILIZANDO LOS COLORANTES MENCIONADOS.

#### **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Desde su descubrimiento a fines del siglo pasado, los colorantes orgánicos sintéticos se han desarrollado en forma sorprendente. Se calcula que hoy existen más de 10.000 de estos colorantes que tienen o tuvieron aplicación industrial. Recordemos que la aplicación fundamental de estos productos consiste en dar color a cantidad de sustancias y materiales de distinto origen, que sin la coloración adquirida por teñido presentarían un aspecto mucho menos agradable.

El descubrimiento de los colorantes orgánicos sintéticos, en particular de aquellos de tono brillante y bajo costo, ha originado una verdadera revolución social, mejorando el color, el aspecto general y la calidez de nuestro entorno. El mundo que nos rodea ha cambiado positivamente de aspecto desde su aparición.

Hay que recordar que, antes del descubrimiento de los colorantes orgánicos sintéticos, los colores brillantes se obtenían a partir de colorantes naturales de muy alto costo, cuya producción era, por otra parte, altamente contaminante. El alto costo limitaba su aplicación y los colores brillantes (el violeta de los obispos, el púrpura de Tiro) eran entonces sólo una excepción ante el gris y el ocre que predominaban en la vida diaria.

Los colorantes orgánicos sintéticos se aplican para dar color



a gran número de substratos de diferente composición: plásticos, textiles, papel, cuero, pinturas, tintas de imprenta, etc.

A cada substrato corresponde un grupo específico de colorantes. Estos, a su vez, tienen grupos o funciones químicas, responsables del color, denominados "grupos cromóforos". Los cromóforos más habituales son de estructura azoica, antraquinónica, formazánica, dioxacínica, ftalocianínica, etc.

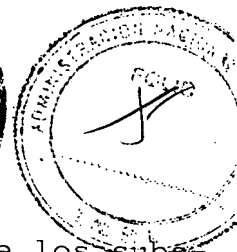
Basándose en la estructura molecular total del colorante, y no sólo en la estructura de los grupos cromóforos, los colorantes se dividen en directos, ácidos, reactivos, dispersos, pigmentos orgánicos, etc.

Como se menciona más arriba, a cada substrato corresponde un grupo específico de colorantes. Así por ejemplo, los colorantes más aptos para teñir fibras de algodón son totalmente diferentes a aquellos utilizados para teñir fibras de lana, o de acetato o de poliéster. Y, por supuesto, son también totalmente diferentes a los empleados para colorear películas de polietileno, de PVC o de poliuretano.

Otra variable muy importante a tener en cuenta es el color que se desea obtener. Para cada substrato, cada color deriva de una o varias estructuras químicas y cromóforos que pueden ser diferentes a los que originan otros colores.

Hay, por consiguiente, cientos de posibilidades diferentes, lo que a su vez justifica la necesidad de la investigación permanente en esta especialidad.

Con el correr de los años, los colorantes fueron perfeccionados con el doble propósito de mejorar sus propiedades



tanto en lo que concierne a sus aplicaciones sobre los substratos tradicionales, como en adecuarse a los nuevos substratos que han aparecido.

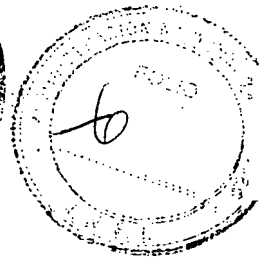
Una evidencia notoria de la investigación y desarrollo permanente en esta especialidad, está dado por las patentes de invención de las últimas décadas, que suman muchos centenares.

Estas patentes están vinculadas, por un lado, con la búsqueda de nuevas estructuras y familias químicas que den origen a nuevos colorantes, y también a la modificación de las estructuras ya conocidas, para mejorar algunas de sus propiedades.

Las propiedades de mayor importancia varían en función de la composición y estructura del substrato sobre el que se aplicará el colorante, pero algunas de ellas, tales como el rendimiento tintóreo, facilidad de aplicación y diferentes solideces: (a la luz, al sangrado en diferentes materiales, etc.), son siempre fundamentales.

Todas estas propiedades están vinculadas de una u otra manera a una propiedad fundamental: el grado de fijación del colorante sobre el substrato. Este es un tema de la mayor importancia, y hay docenas de patentes de invención cuyo principal o único objetivo es mejorar la fijación de un cierto colorante sobre un cierto substrato.

Un caso muy conocido es, por ejemplo, el de los colorantes reactivos especiales para teñir algodón. Una mayor fijación no sólo produce tonos más intensos, mejora las propiedades y solideces y facilita la eliminación de los restos de



colorante no fijado. Presenta además la gran ventaja ecológica de generar efluentes mucho menos coloreados.

Lo mismo ocurre en el caso de los colorantes especiales para cuero, donde se añade una variable más: la mayor o menor penetración del colorante en el espesor del cuero a teñir.

En resumen: una variación en la fijación de un colorante sobre su substrato representa habitualmente una variación de alguna de las propiedades del colorante una vez fijado.

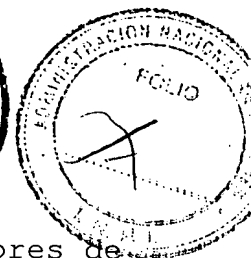
En la solicitante se investiga y se trabaja desde hace muchos años en el desarrollo de nuevos colorantes sintéticos, entre ellos numerosos colorantes aniónicos específicos para la purificación de proteínas, tales como los descriptos y reivindicados en las patentes USP 5.597.485 y 5.876.597. Los cromóforos de estos colorantes son de tipo azo, antraquinona, formazano, dioxazina y/o ftalocianina.

Un desarrollo específico vinculado con ambas patentes es la incorporación en la estructura de cada colorante de "spacer arms" - brazos espaciadores - que mejoran la fijación y selectividad de cada colorante sobre las proteínas, de particular interés en las técnicas de cromatografía de absorción y en los procesos de teñido en general.

Dichos "spacer-arms" son radicales o grupos químicos comunes ligados a las moléculas de los colorantes y modifican algunas de sus propiedades. Un grupo específico de estos "spacer-arms" son las cadenas alifáticas, particularmente cadenas hidrocarbonadas con 1 a 10 átomos de carbono.

Un aspecto inédito, adicionalmente revelado en dichas patentes, está relacionado con el descubrimiento de que la asocia-





ción de pequeñas cantidades de colorantes portadores de brazos espaciadores, vehiculizadas en colorantes desprovistos de dichos brazos, mejora la fijación de dichos colorantes vehiculizantes.

En este aspecto, se considera que los colorantes modificados por la inserción de dichos "spacer-arms", actúan como catalizadores de las reacciones de fijación de los colorantes desprovistos de dichos brazos espaciadores.

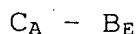
DEFICIONES:

En el texto que sigue, las referencias a "spacer arms" o "brazos espaciadores", indistintamente, corresponden a cadenas alquilénicas C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> rectas o ramificadas, portadoras de grupos terminales polares, ligadas a la estructura del colorante.

LA INVENCION:

Un objeto de esta invención son colorantes aniónicos caracterizados porque comprenden al menos un brazo espaciador ligado a la estructura de dichos colorantes.

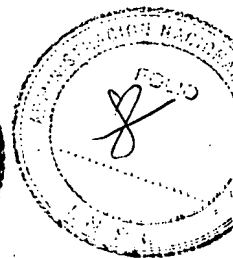
Es otro objeto de esta invención los colorantes aniónicos de la reivindicación 1, caracterizados porque tienen la siguiente fórmula:



en donde

C<sub>A</sub> es un colorante aniónico que comprende al menos un grupo cromóforo; y

B<sub>E</sub> es dicho brazo espaciador, el cual responde a la siguiente estructura química:



- ( X - R - Z )<sub>r</sub>

en donde:

X es un enlace directo o un grupo de fórmula  $-S(O)_s$ , en donde s es 0, 1 o 2;  $-NR_1-$ , en donde  $R_1$  es hidrógeno o un grupo alquilo de  $C_{1-10}$ ;

R es un grupo alquileo lineal o ramificado de  $C_{1-10}$ ;

Z es un grupo polar;

r es un número entero igual o mayor que 1.

Es otro objeto de la invención composiciones colorantes, que comprenden al menos un colorante anionico de formula

$CA - BE$

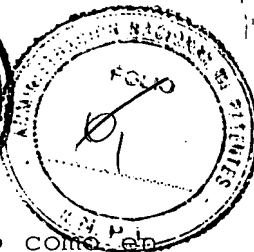
en mezcla con colorantes aniónicos exentos de brazos espaciadores.

Otro objeto de la invención, es el uso de los colorantes anionicos conforme a lo mas adelante reivindicado: para el teñido de sustratos de algodón, lanas, celulosa regenerada, cuero, cartón y papel.

#### DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION:

La presente invención tiene como fundamento, el descubrimiento que la introducción en la estructura molecular de los colorantes aniónicos de "brazos espaciadores" tal como aquí se definen, conduce a la obtención de otros colorantes aniónicos, diferenciables de los colorantes aniónicos por alguna(s) propiedad(es) de interés tintóreo; o por ejemplo: solidez, tonalidad, afinidad, etc.

Dicha sustitución en su aspecto más amplio es una innovación de aplicación tanto para la modificación de



colorantes aniónicos ya revelados en el arte previo como en la síntesis de nuevos colorantes. Por consiguiente la presente invención, proporciona la posibilidad de modificar favorablemente las propiedades de colorantes aniónicos conocidos, como para concebir y sintetizar nuevos colorantes aniónicos.

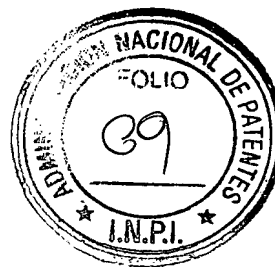
Presumiblemente, la variación de las propiedades se debe a una variación en la fijación del colorante sobre su substrato.

Se considera por consiguiente que estas nuevas moléculas, constituidas por un colorante tradicional al que se han incorporado uno o más de los "spacer-arms" aquí definidos, como nuevas sustancias colorantes, las que pueden tener en algunos casos propiedades y solideces que las distingan claramente de los colorantes tradicionales empleados para formar la nueva molécula.

Se obtienen por consiguiente nuevas materias colorantes no conocidas hasta el momento, que son el objeto de esta patente.

En particular, estas nuevas materias colorantes son especialmente aptas para teñir fibras o tejidos total o parcialmente compuestos por algodón, celulosa regenerada, poliéster, nylon y lana, o bien para teñir cuero, cartón o papel.

Los colorantes aniónicos que corresponden a esta invención son todos aquellos habitualmente empleados para colorear estos substratos, vale decir colorantes ácidos, directos, reactivos y derivados del azufre, metalizados o no.

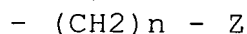


Los cromóforos de estos colorantes son de tipo azo, antraquinona, formazano, dioxazina y/o ftalocianina.

El spacer arm apropiado debe incorporarse a la molécula del colorante original, sea uniéndolo por reacción química al mismo, sea empleando para síntesis del colorante final un intermediario orgánico que ya lo contenga.

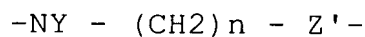
Se ha encontrado ahora, y esto fundamenta los principios de la presente invención, que los "spacer arms" más aptos para cambiar las propiedades de los colorantes indicados cuando se fijan sobre los substratos mencionados, pertenecen a los siguientes grupos:

a) Radicales químicos de fórmula



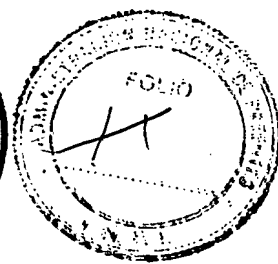
donde Z es un grupo terminal elegido entre amino, halo, ciano, hidroxilo, carboxi, carboxamido y sus N alquilo y dialquil derivados, carboxilo esterificado, y n es un número entero de 1 a 10.

b) Radicales químicos de fórmula

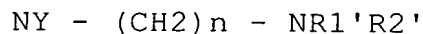


donde Z' es un grupo terminal elegido entre halo, ciano, hidroxilo, carboxi, carboxamido y sus N- alquilo y dialquil derivados, carboxilo esterificado, sulfuro unido a un radical alquilo o a hidrógeno, y n es un número entero de 1 a 10.

Y es un radical alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, o bien un radical hidroxietilo, o bien hidrógeno.



c) Radicales químicos de fórmula



siendo n un número entero de 1 a 10,

Y es un radical alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, o bien

un radical hidroxietilo, o bien hidrógeno.

y  $R_1'$  y  $R_2'$  es un radical alquilo de 1 a 10 átomos de carbono,

ó bien hidrógeno.

d) Radicales químicos de fórmula

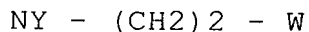


siendo  $X = COOR_4$ ,  $CONH_2$ ,  $CN$  o  $SO_3H$ , n un número entero de 1 a 10,

Y es un radical alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, o bien un radical hidroxietilo, o bien hidrógeno.

y  $R_3$  y  $R_4$  un radical alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, o bien hidrógeno.

e) Radicales químicos de fórmula

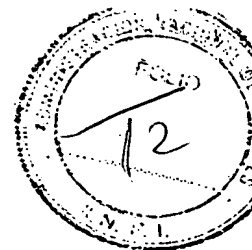
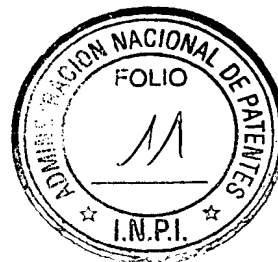


Siendo W un grupo terminal elegido entre  $-S-SO_3R_5$  y  $-SO_3R_6$  donde  $R_5$ , y  $R_6$  son grupos alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, o bien hidrógeno.

Y es un radical alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, o bien un radical hidroxietilo, o bien hidrógeno.

La cadena alquídica  $-(CH_2)_n-$  mencionada más arriba puede ser lineal o ramificada.

Los colorantes modificados objeto de esta patente contienen



habitualmente un solo "spacer arm", pero pueden también contener dos o más de ellos, similares o diferentes entre sí.

Por otra parte, la incorporación de una pequeña parte de un colorante que contiene spacer arms a un colorante o mezcla de colorantes que no los contiene, modifica las propiedades de toda la mezcla.

En resumen: en el caso de tintura de fibras o tejidos total o parcialmente compuestos por algodón, celulosas regeneradas, poliéster, nylon y/o lana, y en el caso de tintura de cuero, cartón o papel, la introducción de alguno de los "spacer arms" arriba mencionados en la molécula de cada colorante habitualmente empleado para ese proceso puede modificar algunas de las propiedades del sustrato teñido con el colorante habitual.

En los siguientes ejemplos incluidos a título ilustrativo, se demuestra como puede ser llevada a la práctica la presente invención, donde las referencias a partes, de componentes, reactivos, etc., corresponden a partes en peso.

### **Ejemplos**

#### EJEMPLO 1

38,3 partes de Acido 2-Naftilamino-3,6,8-trisulfonico se diazotan en forma habitual y se copulan con 15,2 partes de 3-Ureidoanilina previamente disuelta en 115 partes de agua a 50°C , tratada con 30 partes de Bicarbonato de Sodio y

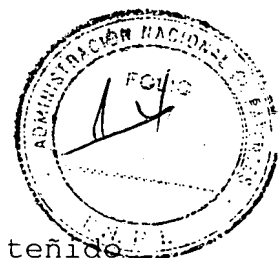


enfriada a 0 - 3 °C con hielo. A la copulación terminada se agrega 1 parte de dispersante, 140 partes de hielo y 19 partes de Cloruro de Cianurilo y se agita 90 minutos a pH 6,5 - 6,7. Se trata entonces con 18,8 partes de Acido m-fenilendiamino-4-sulfónico disuelto en 80 partes de agua con Hidróxido de Sodio a pH de 5,0 - 7,0, y luego se enfría con hielo a 40°C. Se calienta a 35 - 40 °C y se agita 1 hora manteniendo el pH en 6,5 - 6,7 mediante una solución 20 % de Carbonato de Sodio. Se agregan 22,8 partes de 1,6-diaminohexano disueltos en 300 partes de agua y se calienta a 80 - 85 °C. Se agita 1 hora a 80 - 85 °C. Se precipita el intermediario con Acido Clorhídrico 10 N a pH 1,5. Se filtra. La torta se disuelve en 900 partes de agua con Hidróxido de Sodio a pH 9 y se copula con 28,2 partes de 4-Aminofenil- $\beta$ -hidroxy-Etil Sulfona Sulfato Ester diazotada en forma habitual. El pH se mantiene en 9 con solución al 20% de Carbonato de Sodio.

El colorante obtenido se precipita con Cloruro de Potasio y se acidifica con Acido Clorhídrico hasta pH 1.6. Se filtra, se resuspende en 760 partes de agua, se ajusta pH 4,7 - 4,8 con Fosfato disódico y se seca.

Se obtiene un colorante reactivo que responde a la fórmula 1. Este colorante es similar al mencionado en el ejemplo 1 de la Patente US 5,484,899 que se ilustra en la fórmula 2, con la diferencia que incorpora uno de los "spacer arms" previamente mencionados.

Aplicando el nuevo colorante sobre algodón, según cualquiera



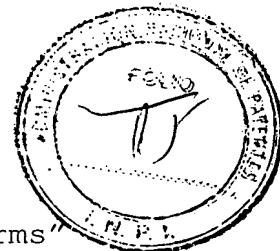
de los métodos tradicionales, se obtiene un material teñido de muy buenas solidez y propiedades generales.

#### EJEMPLO 2

31.9 partes de ácido 4-Amino-5-hidroxi-2,7-naftalendisulfónico disueltos a pH = 6,0-6,5 con hidróxido de sodio en 100 partes de agua se pasan gota a gota sobre un diazo de 17,3 partes de ácido p-Sulfanilico preparado en forma habitual. Se mantiene la temperatura en 0 - 5 °C con hielo y se agita durante 16 horas. 26,3 partes de 4,4'-Diaminosulfanilida se diazotan en la forma habitual y se copulan con el producto anterior previamente disuelto con hidróxido de sodio a pH 6,0 - 6,5 y enfriado con hielo a 0-1 °C. Se agita 10 -15 minutos y luego se ajusta pH = 9,0 con hidróxido de sodio al 10% Se agita 4 horas. Se agregan entonces 10,3 partes de m-fenilendiamina y se agita 1 hora. Se enfría nuevamente a 0 °C con hielo y se agrega una solución de 19 partes de cloruro de cianurilo en 50 partes de acetona. Se deja agitando 20 minutos y se ajusta pH 7,0-7,5 con solución al 20 % de carbonato de sodio. El producto obtenido se trata con 22,4 p de N,N-dimetilpropilendiamina y se calienta a 80 °C. El colorante obtenido se precipita con Cloruro de Potasio. Se filtra y seca.

Se obtiene un colorante ácido que responde a la fórmula 3. Este colorante es similar al mencionado en el ejemplo 174 de la Patente DE 2,245,835 que se ilustra en la fórmula 4, con





la diferencia que incorpora uno de los "spacer arms" previamente mencionados.

Aplicando el nuevo colorante sobre cuero, según cualquiera de los métodos tradicionales, se obtiene un material teñido de muy buenas solidez y propiedades generales.

### EJEMPLO 3

31.9 partes de ácido 4-Amino-5-hidroxi-2,7-naftalendisulfónico se disuelven en 100 partes de agua a pH = 6,0 con hidróxido de sodio diluido. 24,3 partes de 4-aminofenil-N,N-dimetilpropilendiaminaetilsulfona se suspenden en 100 p de agua, se agregan 12 partes de ácido clorhídrico 10,N. La suspensión obtenida es enfriada a 0°C con hielo y se diazota con 7 partes de nitrito de sodio como solución al 30%. Se agita durante 1 hora a 0-3 °C y se elimina el exceso de ácido nitroso con ácido sulfámico. Manteniendo la temperatura, en 0 - 5 °C se agrega gota a gota la solución de Acido 4-Amino-5-hidroxi-2,7-naftalendisulfónico sobre el diazo anterior y se agita durante 16 horas. Por otra parte 26,3 partes de 4,4'-Diaminosulfanilida se diazotan en la forma habitual. El diazo obtenido se agrega rápidamente al producto anterior previamente disuelto con hidróxido de sodio diluido a pH de 6,0 - 6,5 y enfriado con hielo a 0-1 °C. Se agita 10 -15 minutos y luego se ajusta pH = 9,0 con hidróxido de sodio al 10%. Se agita 4 horas. Este producto obtenido se trata con 61.5 partes de Negro Sulfuro 1 previamente reducido en 76 partes de agua con 31 partes de Hidróxido de Sodio (solución al 48%) y 15,6 partes de Dextrosa durante 3 a 5



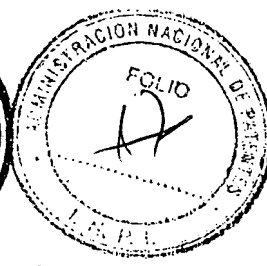
horas a 90 °C y enfriado con hielo a 10 °C. El colorante obtenido se precipita con Cloruro de Potasio, se filtra y seca.

Se obtiene un colorante derivado del negro al azufre que responde a la fórmula 5. Este colorante es similar al mencionado en el ejemplo 1 de la Patente EP 731,144 que se ilustra en la fórmula 6, con la diferencia que incorpora uno de los spacer arms previamente mencionado.

Aplicando el nuevo colorante sobre cuero, según cualquiera de los métodos tradicionales, se obtiene un material teñido de muy buenas solidez y propiedades generales.

#### EJEMPLO 4

13,1 partes de ácido  $\epsilon$ -aminocaproico se disuelven a pH 10 en 100 ml de agua con Hidróxido de Sodio al 48% y se agregan sobre 39,2 partes de 4-sulfatoetilsulfonil-2-aminofenol-6-sulfónico previamente suspendida en 150 partes de agua y llevada a pH 7 con bicarbonato de sodio. Se calienta a 60 °C y se agita una hora. Se agregan 22 partes de ácido clorhídrico concentrado. La suspensión obtenida se enfría a 0°C con hielo, y se diazota con 7 partes de nitrito de sodio como solución al 30%. Se agita 1 hora a 0-3 °C y luego se elimina el exceso de ácido nitroso con ácido sulfámico. El diazo obtenido se copula con 23,9 partes de Acido 6-Amino-4-hidroxi-2-naftalensulfónico disueltos en 200 partes de agua con 20 partes de carbonato de sodio y enfriado a 0 °C con hielo cuidando que el pH no sea inferior



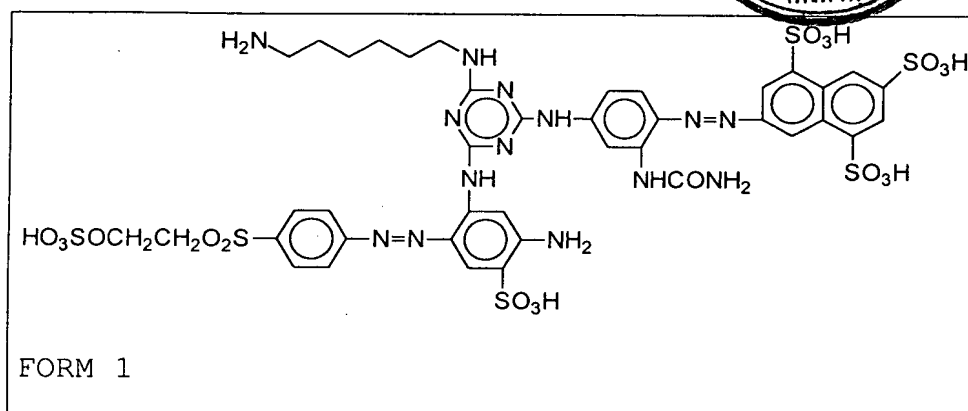
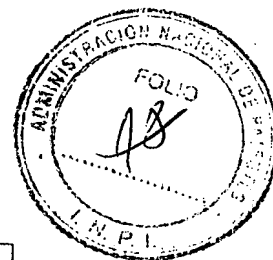
a 7,5. Se deja agitando dos horas. La solución obtenida se ajusta a pH a 5,5 con cantidad suficiente de ácido acético, se trata con 13,8 partes de acetato de cromo y se calienta a ebullición hasta que se complete la metalización. Se enfría el producto obtenido con hielo a 0 °C , se agregan 22 partes de ácido clorhídrico 10 N y se diazota con 7 partes de nitrito de sodio. Se agita durante 60-90 minutos a 0-3 °C y luego se elimina el exceso de ácido nitroso con ácido sulfámico. Finalmente se agrega una solución de 8,85 partes de acetoacetanilida y 5,45 partes de m-aminofenol en 100 partes de agua con 4 partes de hidróxido de sodio. Se ajusta el pH a 9,0-9,5 con hidróxido de sodio al 10%. El colorante obtenido se precipita con Cloruro de Potasio, se filtra y seca.

Se obtiene un colorante ácido metalizado que responde a la fórmula 7. Este colorante es similar al mencionado en el ejemplo 174 de la Patente DE 3,805,746 que se ilustra en la fórmula 8, con la diferencia que incorpora uno de los spacer arms previamente mencionados.

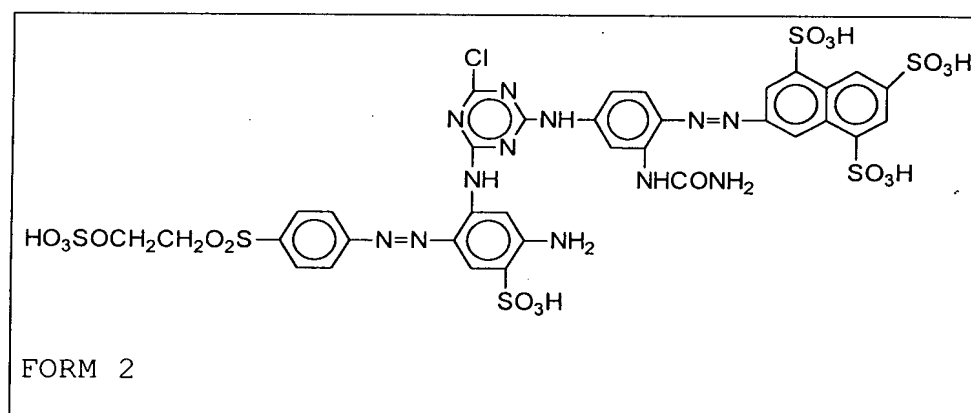
Aplicando el nuevo colorante sobre cuero, según cualquiera de los métodos tradicionales, se obtiene un material teñido de muy buenas solidez y propiedades generales.

Colorante según EJEMPLO 1

---

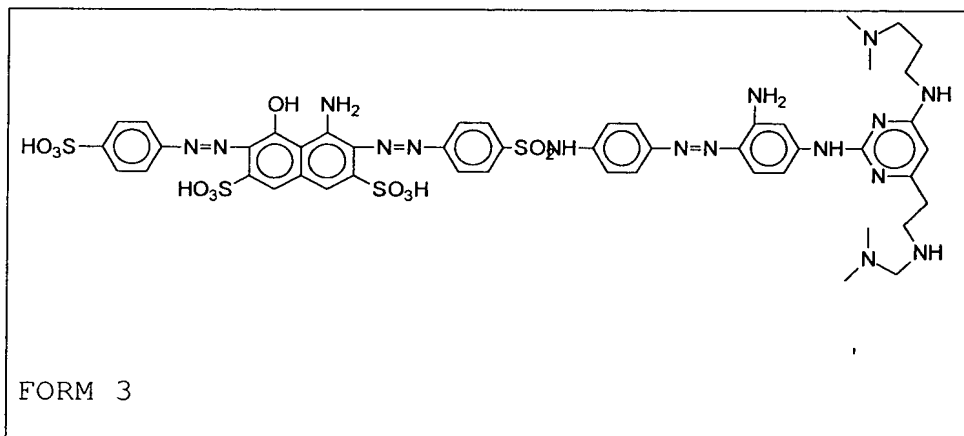


Ejemplo 1 de US 5,484,899

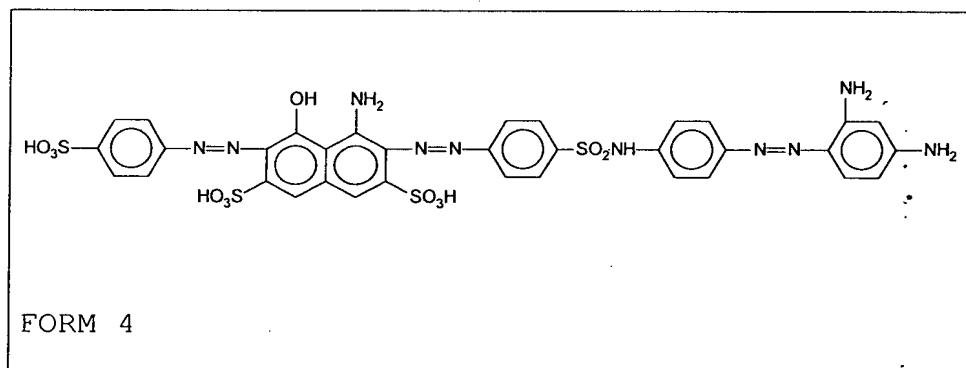




Colorante según EJEMPLO 2

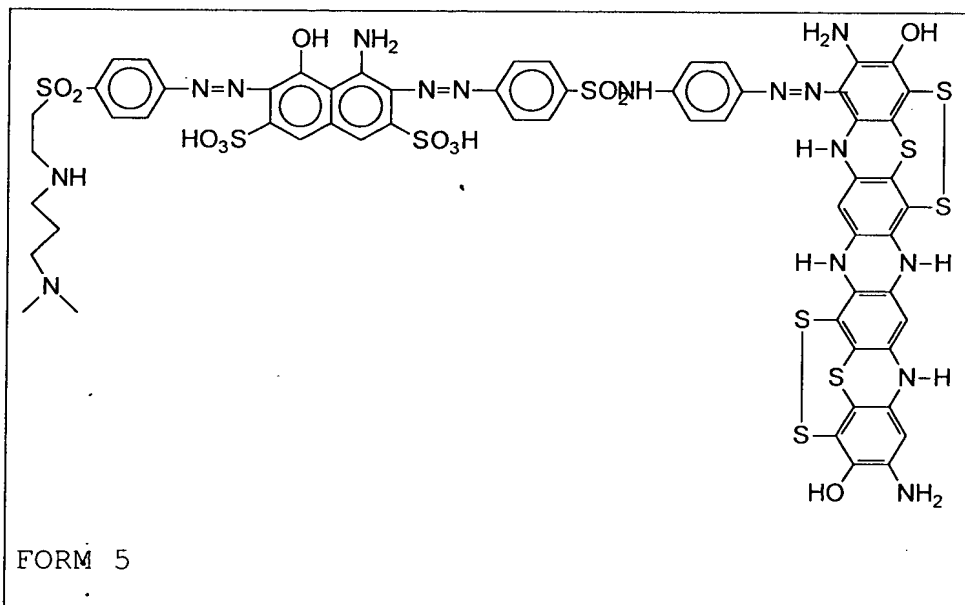


Ejemplo 174 de DE 2,245,835

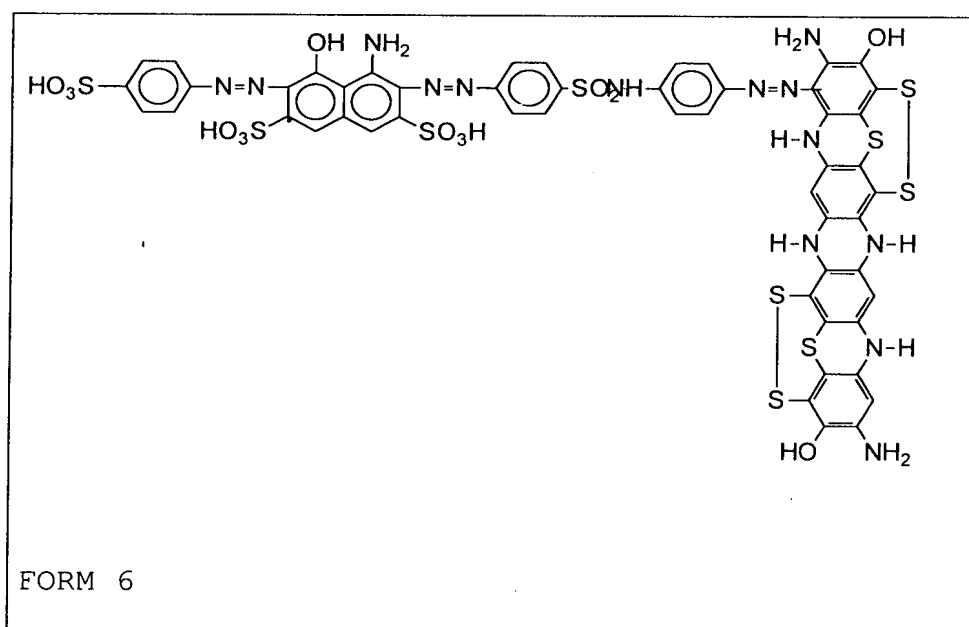




Colorante según EJEMPLO 3

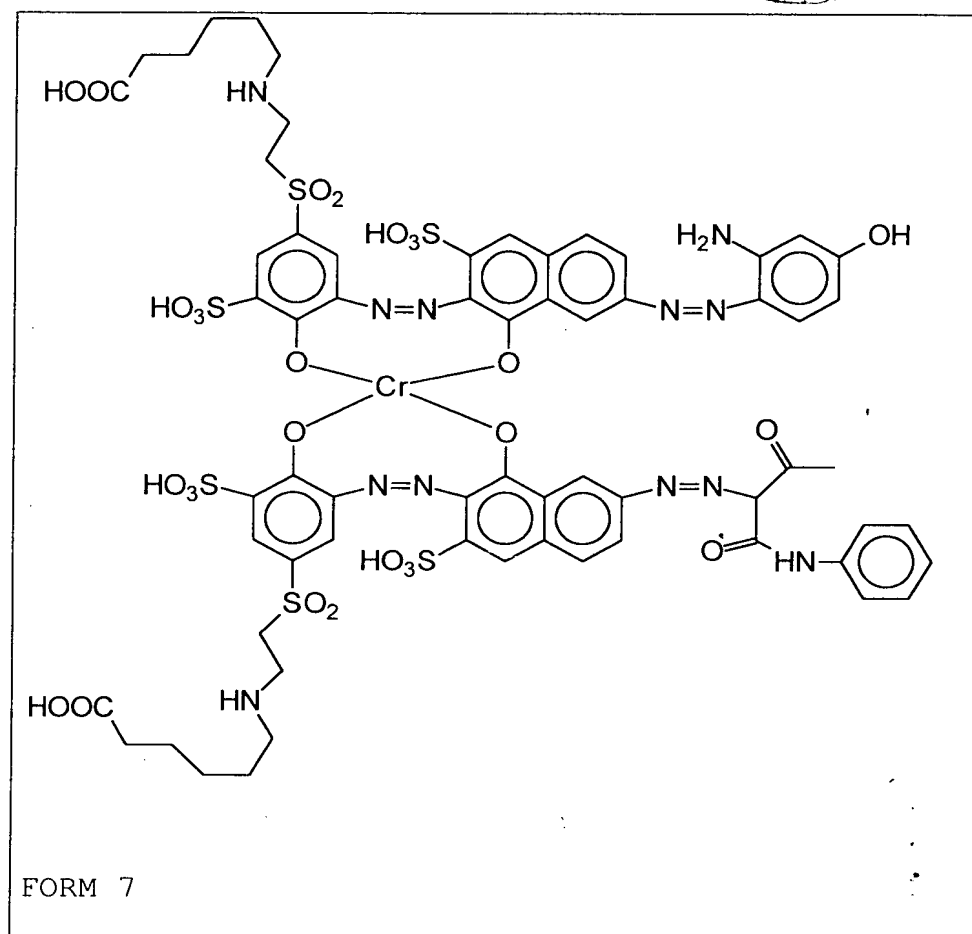


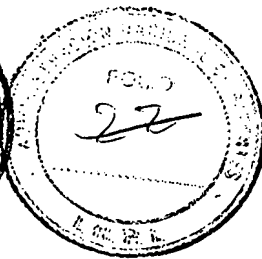
Ejemplo 1 de EP 731,144



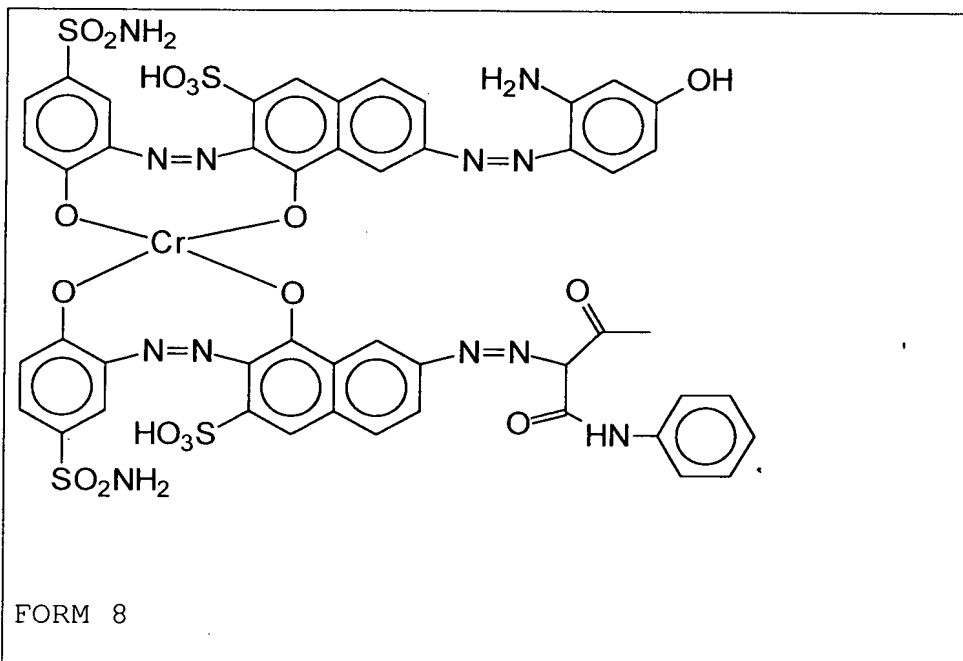


Colorante según EJEMPLO 4





Ejemplo 2 DE 3,805,746



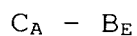




**REIVINDICACIONES:**

1.- Colorantes aniónicos caracterizados porque comprenden al menos un brazo espaciador ligado a la estructura de dichos colorantes.

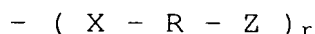
2.- Colorantes aniónicos de la reivindicación 1, caracterizados porque tienen la siguiente fórmula:



en donde

$C_A$  es un colorante aniónico que comprende al menos un grupo cromóforo; y

$B_E$  es dicho brazo espaciador, el cual responde a la siguiente estructura química:



en donde:

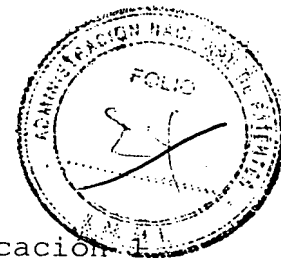
X es un enlace directo o un grupo de fórmula  $-S(O)_s$ , en donde s es 0, 1 o 2; o bien  $-NR_1-$ , en donde  $R_1$  es hidrógeno o un grupo alquilo de  $C_{1-10}$ ;

R es un grupo alquileo lineal o ramificado de  $C_{1-10}$ ;

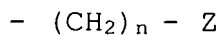
Z es un grupo polar;

r es un número entero igual o mayor que 1.

3.- Colorantes aniónicos de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizados porque dichos grupos cromóforos se seleccionan entre azo, antraquinona, formazano, dioxazina, y/o ftalocianina, eventualmente metalizados.



4.- Colorantes aniónicos de acuerdo con la reivindicación 1 y 2, caracterizados porque dicho brazo espaciador responde a la fórmula:

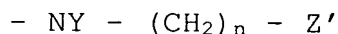


en donde

n es un número entero de 1 a 10; y

Z representa un grupo elegido entre halo, amino, ciano, hidroxilo, carboxilo, carboxamido y sus N alquilo y dialquilo derivados de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, y carboxilo esterificado.

5.- Colorantes aniónicos de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizados porque dicho brazo espaciador responde a la fórmula:



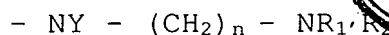
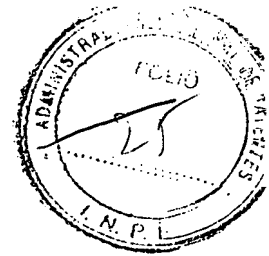
en donde

Z' es hidrógeno o un grupo elegido entre halo, ciano, hidroxilo, carboxilo, carboxamido y sus N alquilo y dialquilo derivados de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, carboxilo esterificado con alquilo de C<sub>1</sub>-<sub>10</sub>, -SR<sup>2</sup>-, en donde R<sup>2</sup> es hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-<sub>10</sub>; y

n es un número entero de 1 a 10; y

Y es hidrógeno o un grupo alquilo o hidroxil alquilo C<sub>1</sub>-<sub>10</sub>.

6.- Colorantes aniónicos de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizados porque dicho brazo espaciador responde a la estructura:



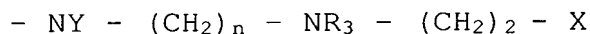
en donde

Y representa hidrógeno, hidroxilo alquilo o un grupo alquilo de  $C_{1-10}$ ;

n es un número entero de 1 a 10; y

$R_1$  y  $R_2$  indistintamente representan hidrógeno o un grupo alquilo de  $C_{1-10}$ .

7.- Colorantes aniónicos de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizados porque los brazos espaciadores tienen la estructura:



en donde

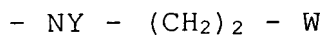
Y representa hidrógeno, hidroxilo alquilo o un grupo alquilo  $C_{1-10}$ ;

X es un grupo  $-COOR_4$ ,  $-CONH_2$ ,  $-CN$ , o  $-SO_3H$ ;

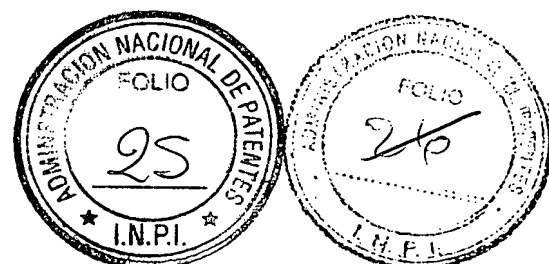
n es un número entero de 1 a 10; y

$R_3$  y  $R_4$  indistintamente representan hidrógeno o un grupo alquilo de  $C_{1-10}$ .

8.- Colorantes aniónicos de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizados porque los brazos espaciadores tienen la estructura:



en donde



Y representa hidrógeno, hidroxilo alquilo o un grupo alquilo  $C_{1-10}$ ; y

W es un grupo elegido entre  $-S-SO_3R_5$  y  $-SO_3R_6$ ; en donde  $R_5$  y  $R_6$  indistintamente representan hidrógeno o un grupo alquilo de  $C_{1-10}$ .

- 9.- Colorantes aniónicos de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque tienen más de un brazo espaciador.
- 10.- Composiciones colorantes caracterizadas porque comprenden al menos un colorante aniónico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
- 11.- Composiciones colorantes de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizadas porque comprenden además colorantes desprovistos de dichos brazos espaciadores.
- 12.- Uso de los colorantes aniónicos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, caracterizados porque son de aplicación para el teñido de sustratos elegidos entre fibras o tejidos que incluyen algodón, celulosa regenerada, nilón, y/o lana.
- 13.- Uso de los colorantes aniónicos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, caracterizados porque son de aplicación para el teñido de sustratos elegidos entre cuero, cartón o papel.
- 14.- Uso de las composiciones colorantes de acuerdo con las reivindicaciones 10 y 11, caracterizados porque son de aplicación para el teñido de sustratos elegidos entre fibras o tejidos que incluyen algodón, celulosa regenerada, nilón, y/o lana.



15.- Uso de las composiciones colorantes de acuerdo con las reivindicaciones 10 y 11, caracterizados porque son de aplicación para el teñido de sustratos elegidos entre cuero, cartón o papel.

16.- Sustratos caracterizados porque han sido teñidos utilizando los colorantes aniónicos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9.

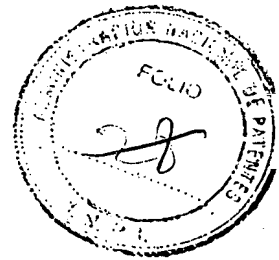
17.- Sustratos caracterizados porque han sido teñidos utilizando las composiciones colorantes de acuerdo con las reivindicaciones 10 y 11.

Buenos Aires, diciembre de 2000, p.p. de VILMAX

S.A.C.I.F.I.A.

A handwritten signature, appearing to be 'Daniel de las Carreras', written in dark ink.

Daniel de las Carreras



## RESUMEN

Colorantes aniónicos que comprenden al menos un brazo espaciador ligado a la estructura de dichos colorantes.